

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-100172

(43)Date of publication of application : 16.04.1996

(51)Int.Cl.

C09K 11/06
H05B 33/14

(21)Application number : 06-236622

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD
HODOGAYA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 30.09.1994

(72)Inventor : SUZUKI MUTSUMI
FUKUYAMA MASAO
MURAKAMI MUTSUAKI
TOMIYAMA HIROMITSU
IHARA IKUKO

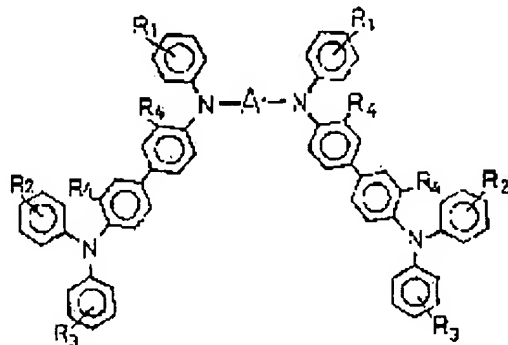
(54) ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electroluminescent element containing a specific amine compound, having excellent light-emission stability, storage stability, thermal stability, film-forming property and electrical and chemical stability and useful for electroluminescent display device, etc.

CONSTITUTION: The objective element is produced by using a compound of the formula [R1, R2 and R3 are each H, a lower alkyl, a lower alkoxy or a (substituted)aryl; R4 is H, a lower alkyl, a lower alkoxy or Cl; A1 is diphenyl (thio) ether-4,4'-diyl, diphenyl sulfoxid-4,4'-diyl, diphenyl keton-4,4'-diyl or N,N' diphenylurea-4,4'-diyl] [e.g. 4,4'-bis (4'-diphenylamino-4-biphenylylanilino)-1,1'- diphenyl ether].

The compound of the formula can be produced by condensing an N,N'-diacetyl compound of the corresponding diamino compound with 4'- halogenated biphenyl acetanilide compound, hydrolyzing the product and condensing the hydrolyzate with the corresponding aryl halide.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-100172

(43) 公開日 平成8年(1996)4月16日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/14

識別記号

庁内整理番号

Z 9280-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平6-236622

(22) 出願日 平成6年(1994)9月30日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(71) 出願人 000005315

保土谷化学工業株式会社

神奈川県川崎市幸区堀川町66番地2

(72) 発明者 鈴木 睦 美

神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1

号 松下技研株式会社内

(72) 発明者 福 山 正 雄

神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1

号 松下技研株式会社内

(74) 代理人 弁理士 蔵合 正博

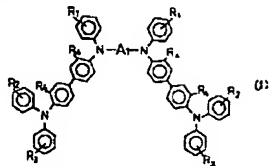
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電界発光素子

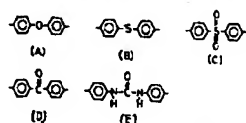
(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 有機EL素子の発光、保存安定性の改善。

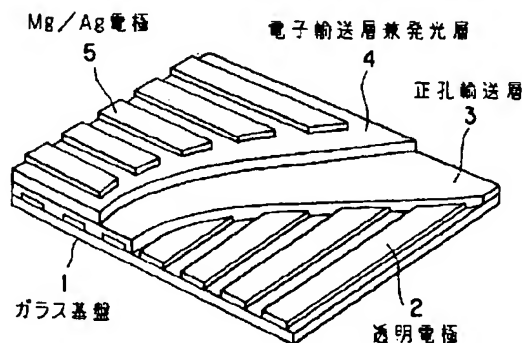
【構成】 正孔輸送材料として、一般式1の新規なアミン化合物を用いる。



R₁、R₂、R₃ は同一でも異なってもよく、水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基、置換または無置換のアリール基を、R₄ は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基または塩素を表す。またA₁ は以下のA、B、C、DまたはEの構造を有する置換基を表す。



別の正孔輸送材料として化合物から選定された2種類以上を含む材料を用いる。



1

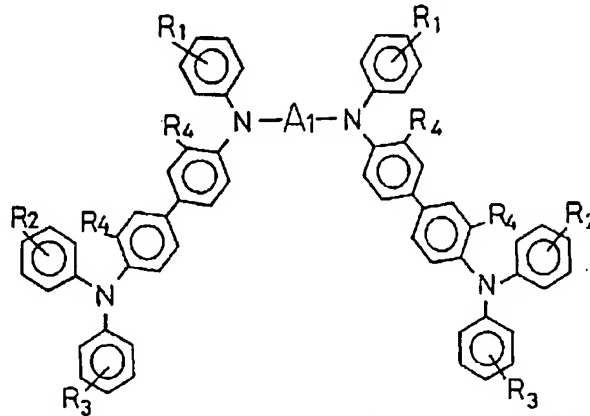
2

【特許請求の範囲】

*用いたことを特徴とする電界発光素子。

【請求項1】 下記一般式で記述されるアミン化合物を*

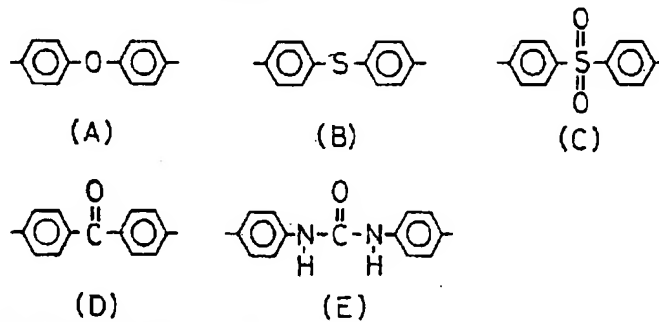
【化1】



ただし、 R_1 、 R_2 、 R_3 は同一でも異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、置換または無置換のアリール基を表し、 R_4 は水素原子、※

※低級アルキル基、低級アルコキシ基、または塩素原子を表す。また、 A_1 は以下の構造を有する置換基を表す。

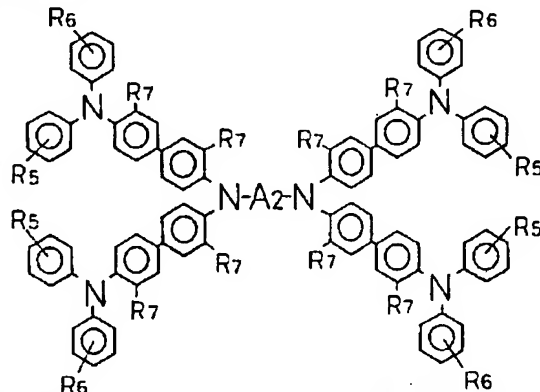
【化2】



【請求項2】 下記一般式で記述されるアミン化合物を用いたことを特徴とする電界発光素子。

★【化3】

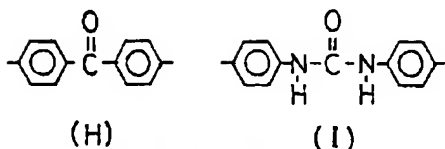
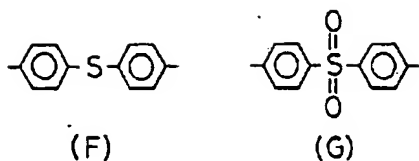
★



ただし、 R_5 、 R_6 は同一でも異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、置換または無置換のアリール基を表し、 R_7 は水素原子、低級ア

ルキル基、低級アルコキシ基、または塩素原子を表す。また、 A_2 は以下の構造を有する置換基を表す。

【化4】



【請求項3】 電極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層および電極を有することを特徴とする請求項1または2記載の電界発光素子。

【請求項4】 電極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層および電極を有し、上記正孔輸送層として、請求項1または2記載のアミン化合物のうちから選定された少なくとも2種類を含む材料を用いたことを特徴とする電界発光素子。

【請求項5】 電子輸送層が発光層を兼ねていることを特徴とする請求項3または4記載の電界発光素子。

【請求項6】 正孔輸送層が発光層を兼ねていることを特徴とする請求項3または4記載の電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、各種の表示装置として広範囲に利用される発光素子であって、低い印加電圧、高輝度、かつ安定性にも優れた有機電界発光素子（有機EL素子）に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 電界発光素子は自己発光のために液晶素子にくらべて明るく、鮮明な表示が可能であるため古くから多くの研究者によって研究されてきた。現在実用レベルに達した電界発光素子としては無機材料のZnSを用いた素子がある。しかし、この様な無機の電界発光素子は発光のための印加電圧として200V以上が必要で広く使用されるには至っていない。

【0003】 これに対して有機材料を用いた電界発光素子である有機EL素子は、従来実用的なレベルからはほど遠いものであったが、1987年にコダック社のC. W. Tangらによって開発された積層構造素子によりその特性が飛躍的に進歩した。彼らは蒸着膜の構造が安*

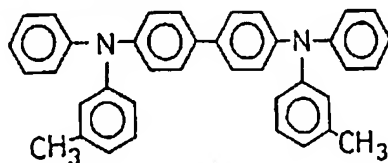
* 定で電子を輸送することの出来る蛍光体と、正孔を輸送することの出来る有機物を積層し、両方のキャリアーを蛍光体中に注入して発光させることに成功した。これによって有機EL素子の発光効率が向上し、10V以下の電圧で1000cd/m²以上の発光が得られる様になった。その後多くの研究者によってその特性向上のための研究が行われ、現在では10000cd/m²以上の発光特性が得られている。

【0004】 この様な有機EL素子の基本的な発光特性はすでに十分実用範囲にあり、現在その実用化を妨げている最も大きな原因は、(1)その駆動時の発光特性の安定性の不足、(2)保存安定性の不足にある。ここで言う駆動時の劣化とは素子に電流を印加して駆動した時に発光輝度が低下したり、ダークスポットと呼ばれる発光しない領域が発生したり、素子の短絡により破壊が起こる現象を言い、保存時の安定性とは作製した素子を保存しているだけでも発光特性が低下する現象をいう。

【0005】 本発明者らはこの様な有機EL素子の発光の安定性、保存安定性に関する問題点を解決するためその劣化の機構を検討した。その結果、特性劣化の大きな原因の一つがその正孔輸送層にあることが分かった。即ち、正孔輸送層として一般に利用される（化5：略称TPD）、（化6：略称TPAC）の様な正孔輸送材料は、(1)湿度、温度、電流により結晶化して薄膜形状が一様でなくなる、(2)正孔輸送層が通電により変質する、(3)基板、発光層との付着性が悪くなるなどの変化を起こし、それによって発光特性が著しく劣化することが分かった。

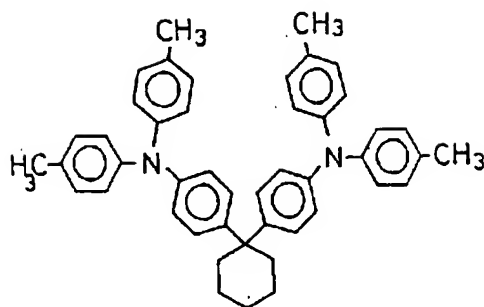
【0006】

【化5】



【化6】

【0007】



【0008】

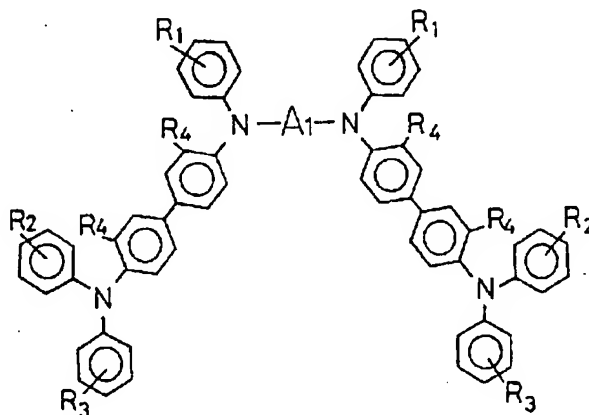
【発明が解決しようとする課題】本発明の課題はこの様な知見に基づき、発光安定性、保存安定性に優れた有機EL素子を実現出来る新しい正孔輸送材料を提供することにある。この様な正孔輸送材料の具備しなければならない条件としては、(1)優れた正孔輸送能力を持つこと、(2)熱的に安定で、ガラス状態が安定であること、(3)薄膜を形成出来ること、(4)電気的、化学的に安定であること、等を挙げることが出来る。

【0009】

*【課題を解決するための手段】この目的を達成するために、本発明者らはITO電極、正孔輸送層、発光層およびマグネシウム/銀電極からなる有機EL素子を試作し、新たに合成した数多くの正孔輸送材料の評価をおこなった。発光層としてはおもに電子輸送層を兼ねるアルミキノリン3量体を用いた。上記正孔輸送層の材料として、(化7)、(化8)で記述されるアミン化合物を使用した。

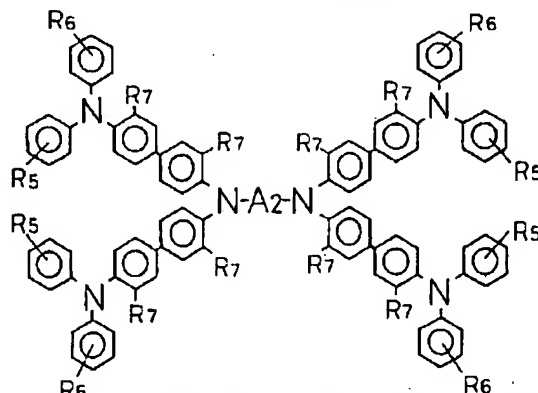
【0010】

*20 【化7】



【0011】

※ ※ 【化8】

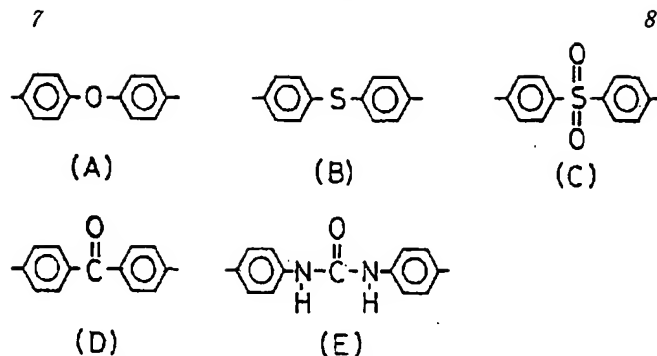


ただし、(化7)におけるR₁、R₂、R₃は同一でも異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、置換または無置換のアリール基を表し、R₄は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ

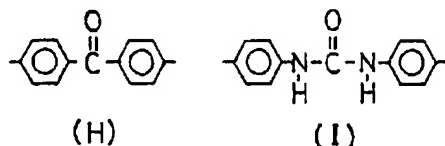
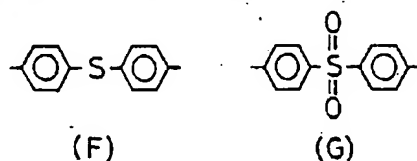
基、または塩素原子を表す。また、A₁は以下の構造を有する置換基を表す。

【0012】

【化9】



また、(化8)におけるR₅、R₆は同一でも異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、置換または無置換のアリール基を表し、R₇は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、または塩*
 10* 素原子を表す。また、A₂は以下の構造を有する置換基を表す。
 【0013】
 【化10】



【0014】

【作用】本発明は、上記のような正孔輸送材料を使用した結果、それらが優れた正孔輸送能力を有しているばかりでなく良好な薄膜を形成し、さらに熱的にも安定であることが分かった。さらに、基板および発光層との付着性が向上することがわかった。この結果、優れた発光安定性、保存安定性を有する有機EL素子が実現できることが明らかになり、表示素子として広範囲に利用することができた。

【0015】

【実施例】

(実施例1) 以下、本発明の実施例について、合成についての第1の実施例と素子についての第2の実施例に分けて説明する。本発明の(化1)で示されるアミン化合物は、新規な化合物であり、これらは相当するトリフェニルベンジジン化合物とジハロゲン化合物との縮合反応、あるいは、相当するジアミノ化合物のN、N'-ジアセチル体と相当する4'-ハロゲン化ビフェニルアセトアニリド化合物との縮合反応による生成物を加水分解した後、相当するハロゲン化アリールと縮合反応することにより合成することができる。これらの縮合反応はウルマン反応として知られる方法である。

【0016】また、本発明の(化2)で示されるアミン化合物は新規な化合物であり、これらは、相当するハロゲン化ビフェニルジフェニルアミン化合物と相当するジアミノ化合物とを縮合させることにより合成することができる。あるいはまた相当するハロゲン化ビフェニル

ルジフェニルアミン化合物とアミド化合物との縮合反応による生成物を加水分解して得られるトリアミン化合物を相当するジハロゲン化合物と縮合させることによって、合成することができる。これらの縮合反応はウルマン反応として知られる方法である。

【0017】これらの化合物の同定は、元素分析、赤外吸収スペクトル測定により行い、さらに溶媒による再結晶法、真空昇華法により精製し、純度を99.8%以上とした。純度の確認は薄層クロマトグラフィースキャナー、熱重量測定、示差熱分析、融点測定により行った。融点、分解点は正孔輸送層の熱安定性の目安となり、ガラス転移点はガラス状態の安定性の目安となる。

【0018】(合成実施例) アセトアニリド20.0g (0.15モル)と4,4'-ジヨードビフェニル65.0g (0.16モル)、無水炭酸カリウム22.1g (0.16モル)、銅粉2.16g (0.034モル)、ニトロベンゼン35mlを混合し、190~205℃で10時間反応させた。反応生成物をトルエン200mlで抽出し、不溶分をろ別除去後、濃縮乾固した。これをカラムクロマトにより精製して(担体;シリカゲル、溶離液;トルエン/酢酸エチル=6/1)、N-(4'-ヨード-4-ビフェニル)アセトアニリド40.2g(収率64.8%)を得た。融点は、135.0~136.0℃であった。

【0019】次に4,4'-ジアミノ-1,1'-ジフェニルエーテル12.0g(0.06モル)を氷酢酸100mlに溶解し、40℃で無水酢酸13.5g(0.

13モル)を滴下した。滴下後45℃で2時間反応し、反応液を氷水700ml中へ注加して、析出した結晶をろ過、水洗、乾燥した。この結晶をメタノール160mlで再結晶し、4,4'-ジアセトアミド-1,1'-ジフェニルエーテル13.4g(収率;78.3%)を得た。融点は231.0~231.5℃であった。

【0020】続いて4,4'-ジアセトアミド-1,1'-ジフェニルエーテル7.11g(0.025モル)、N-(4'-ヨード-4-ビフェニル)アセトアニリド22.7g(0.055モル)、無水炭酸カリウム7.60g(0.055モル)及び銅粉0.70g(0.011モル)、ニトロベンゼン10mlを混合し、185~195℃で8時間反応させた。反応生成物をトルエン500mlで抽出し、不溶分をろ別除去後、濃縮してオイル状物とした。オイル状物はイソアミルアルコール60mlに溶解し、水1ml、85%水酸化カリウム1.8g(0.027モル)を加え、130℃で加水分解した。水蒸気蒸留でイソアミルアルコールを留去後、トルエン250mlで抽出し、水洗、乾燥して濃縮した。濃縮物はカラムクロマトにより精製して(担体;シリカゲル、溶離液;トルエン/酢酸エチル=1/1)、4,4'-ビス(4'-アミノ-4-ビフェニルアミノ)-1,1'-ジフェニルエーテル8.93g(収率52.0%)を得た。融点は285.5~286.5℃であった。

【0021】さらに、4,4'-ビス(4'-アミノ-4-ビフェニルアミノ)-1,1'-ジフェニルエーテル6.87g(0.01モル)、ヨードベンゼン24.5g(0.12モル)、無水炭酸カリウム6.08g(0.044モル)、銅粉0.51g(0.008モル)を混合し、195~210℃で16.5時間反応させた。反応生成物をトルエン100mlで抽出し、不溶分をろ別除去、濃縮後、n-ヘキサン350mlを加えて、粗結晶を取り出した。粗結晶は、カラムクロマトにより精製して(担体;シリカゲル、溶離液;トルエン/n-ヘキサン=3/4)、4,4'-ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-ビフェニルアミノ)-1,1'-ジフェニルエーテル4.06g(収率;41.0%)を得た。融点は175.0~176.5℃であった。

【0022】(実施例2)次に、これらを実際に有機EL素子として評価し、その素子の発光特性、発光特性の安定性、保存安定性を検討した。有機EL素子は、図1に示すように、ガラス基板1上に透明電極2としてITO電極をあらかじめ形成したものの上に、正孔輸送層3、電子輸送層兼発光層4、Mg/Ag電極5の順に蒸着して作製した。まず、十分に洗浄したガラス基板(ITO電極は成膜済み)、正孔輸送材、電子輸送性発光材として精製したアルミキノリン3量体を蒸着装置にセットした。10⁻⁶torrまで排気した後、0.1nm/秒の速度で正孔輸送層を蒸着した。膜厚は50nmとし

た。アルミキノリン3量体の蒸着は同じく0.1nm/秒の速度で行い、その膜厚は50nmとした。Mg/Ag電極は0.4nm/秒の速度で行いその厚さを100nmとした。これらの蒸着はいずれも真空を破らずに連続して行った。また膜厚は水晶振動子によってモニターした。素子作製後、直ちに乾燥窒素中で電極の取り出しを行い、引続き特性測定を行った。

【0023】得られた素子の発光特性は100mA/cm²の電流を印加した場合の発光輝度で定義した。また、発光の安定性は200cd/m²の発光が得られる電流を連続で印加し、その時の発光輝度の変化を測定した。発光の寿命を輝度が半分の100cd/m²になるまでの時間と定義した。保存安定性は室温、乾燥空気中に一定時間素子を放置後、20mA/cm²の電流を印加し、輝度が初期発光特性の半分になるまでの時間で定義した。

【0024】本発明の正孔輸送材料の評価のために発光層としてアルミキノリン3量体を用いたが、むしろ本発明では発光層の材料として各種の希土類錯体、オキサジアゾール誘導体、ポリパラフェニレンビニレンなどの各種の材料を用いることが出来る。また、発光層にキナクリドンやクマリンなどのドーパントを添加することによりさらに高性能の有機EL素子を作製することが出来る。さらに電子輸送層、発光層、正孔輸送層の3層からなる有機EL素子とすることもできる。また、本発明の正孔輸送材料と適当な電子輸送材料とを組み合わせることにより、正孔輸送層を発光層として用いることもできる。

【0025】この様な検討の結果、正孔輸送材料が130℃以上の融点、300℃以上の分解点を有する場合には優れた発光の安定性、保存安定性が得られることが分かった。

【0026】この発明になる正孔輸送材料は単独で用いることも出来るが、2種類以上を積層したり、共蒸着法などで蒸着して混合状態で用いることができる。また、本発明の正孔輸送材を従来の正孔輸送材であるTPACやTPDとの共蒸着によって使用することができる。2種類以上を同時蒸着して用いるとしばしばその結晶化をおこし難くする効果がある。

【0027】(素子実施例1)十分に洗浄したガラス基板(ITO電極は成膜済み)、正孔輸送剤としてアミン化合物(1)(R₁=H、R₂=H、R₃=H、R₄=H、A₁=(A))、電子輸送性発光材として精製したアルミキノリン3量体を蒸着装置にセットした。0.1nm/秒の速度で化合物(1)を50nmの厚さで蒸着した。なお膜厚は水晶振動子によってモニターした。アルミキノリンの蒸着は同じく0.1nm/秒の速度で行い、その膜厚は50nmとした。Mg/Ag電極は0.4nm/秒の速度で行い、その厚さを100nmとした。これらの蒸着はいずれも真空を破らずに連続して行

った。素子作製後、直ちに乾燥窒素中で電極の取り出しを行い、引続き特性測定を行った。発光特性は 3100 cd/m^2 、発光の寿命は 580 Hr 、保存安定性は 2100 Hr であった。

【0028】比較のために正孔輸送材として(化3:略称TPD)、(化4:略称TPAC)を用いて同じ条件で有機EL素子を作製しその特性を調べた。TPDでの発光特性、発光の寿命特性、保存安定性はそれぞれ、 2200 cd/m^2 、 220 Hr 、 460 Hr であった。一方、TPACでの発光特性、発光の寿命特性、保存安定性はそれぞれ、 2500 cd/m^2 、 280 Hr 、 560 Hr であった。このことから本発明になるアミン化合物(1)を用いた有機EL素子は発光寿命、保存安定性に優れていることが分かった。

【0029】(素子実施例2)素子実施例1と同様の方法でそれぞれ、アミン化合物(2) ($R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{p-CH}_3$, $R_3 = \text{p-CH}_3$, $R_4 = \text{H}$, $A_1 = (\text{A})$)、(3) ($R_1 = \text{p-t-C}_4\text{H}_9$, $R_2 = \text{p-t-C}_4\text{H}_9$, $R_3 = \text{H}$, $R_4 = \text{H}$, $A_1 = (\text{A})$)、(4) ($R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{p-CH}_3$, $R_3 = \text{p-OCH}_3$, $R_4 = \text{H}$, $A_1 = (\text{B})$)、(5) ($R_1 = \text{p-CH}_3$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{p-n-C}_4\text{H}_9$, $R_4 = \text{H}$, $A_1 = (\text{B})$)、(6) ($R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{H}$, $R_4 = \text{H}$, $A_1 = (\text{C})$)、(7) ($R_1 = \text{p-t-C}_4\text{H}_9$, $R_2 = \text{p-t-C}_4\text{H}_9$, $R_3 = \text{p-t-C}_4\text{H}_9$, $R_4 = \text{H}$, $A_1 = (\text{C})$)、(8) ($R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{p-t-C}_4\text{H}_9$, $R_3 = \text{p-t-C}_4\text{H}_9$, $A_1 = (\text{D})$)、(9) ($R_1 = \text{p-C}_6\text{H}_5$, $R_2 = \text{p-CH}_3$, $R_3 = \text{p-CH}_3$, $R_4 = \text{H}$, $A_1 = (\text{E})$)、(10) ($R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{p-OCH}_3$, $R_3 = \text{H}$, $R_4 = \text{Cl}$, $A_1 = (\text{E})$)を正孔輸送材として使用した有機EL素子を作製し、その特性を評価した。その結果を図2に示す。

【0030】このことから本発明になるアミン化合物(2)～(10)を用いた有機EL素子は発光寿命、保存安定性に優れていることが分かった。

【0031】(素子実施例3)素子実施例1と同様の方法でそれぞれ、アミン化合物(11) ($R_5 = \text{H}$, $R_6 = \text{H}$, $R_7 = \text{H}$, $A_2 = (\text{F})$)、(12) ($R_5 = \text{H}$, $R_6 = \text{H}$, $R_7 = \text{p-OCH}_3$, $A_2 = (\text{F})$)、(13) ($R_5 = \text{p-t-C}_4\text{H}_9$, $R_6 = \text{p-t-C}_4\text{H}_9$, $R_7 = \text{H}$, $A_2 = (\text{F})$)、(14) ($R_5 = \text{H}$, $R_6 = \text{H}$, $R_7 = \text{H}$, $A_2 = (\text{G})$)、(15)

($R_5 = \text{p-CH}_3$, $R_6 = \text{p-CH}_3$, $R_7 = \text{H}$, $A_2 = (\text{G})$)、(16) ($R_5 = \text{H}$, $R_6 = \text{p-C}_6\text{H}_5$, $R_7 = \text{H}$, $A_2 = (\text{G})$)、(17) ($R_5 = \text{p-CH}_3$, $R_6 = \text{p-C}_6\text{H}_5$, $R_7 = \text{H}$, $A_2 = (\text{H})$)、(18) ($R_5 = \text{m-CH}_3$, $R_6 = \text{H}$, $R_7 = \text{Cl}$, $A_2 = (\text{H})$)、(19) ($R_5 = \text{p-CH}_3$, $R_6 = \text{m-CH}_3$, $R_7 = \text{H}$, $A_2 = (\text{I})$)、(20) ($R_5 = \text{m-t-C}_4\text{H}_9$, $R_6 = \text{m-OCH}_3$, $R_7 = \text{H}$, $A_2 = (\text{I})$)を正孔輸送材として使用した有機EL素子を作製し、その特性を評価した。その結果を図3に示す。

【0032】このことから本発明になるアミン化合物(11)～(20)を用いた有機EL素子は発光寿命、保存安定性に優れていることが分かった。

【0033】(素子実施例4)素子実施例1と同様の方法で、アミン化合物(1)と(14)を共蒸着し、正孔輸送層として使用した有機EL素子を作製し、その特性を評価した。発光特性は 2430 cd/m^2 、発光の寿命は 1110 Hr 、保存安定性は 4800 Hr であった。その結果から本発明になるアミン化合物(1)と(14)の共蒸着によって形成された正孔輸送層を用いた有機EL素子は発光寿命、保存安定性に優れていることが分かった。

【0034】

【発明の効果】以上の様に本発明は、新規なアミン化合物を用いたことを特徴とする電界発光素子であり、本発明の材料を用いることにより、従来の有機EL素子の最も大きな問題点であった発光安定性、保存安定性を格段に改良したEL素子を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例における電界発光素子の構成を示す部分断面拡大斜視図

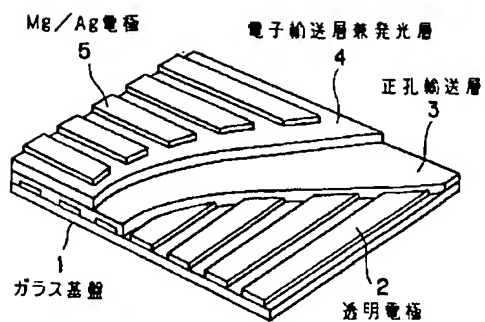
【図2】本発明の一実施例における正孔輸送層としてアミン化合物を用いた電界発光素子の特性を示す一覧図

【図3】本発明の一実施例における正孔輸送層としてアミン化合物を用いた電界発光素子の特性を示す一覧図

【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 透明電極
- 3 正孔輸送層
- 4 電子輸送層兼発光層
- 5 Mg/Ag電極

【図1】



【図2】

化合物No	発光特性 (cd/m ²)	発光寿命 (hr)	保存安定性 (hr)
2	2700	660	3500
3	1950	590	3700
4	2200	790	3000
5	2500	630	4300
6	2600	670	2600
7	2050	850	2900
8	2800	680	4200
9	2450	900	3400
10	1900	690	4100

【図3】

化合物No	発光特性 (cd/m ²)	発光寿命 (hr)	保存安定性 (hr)
11	2000	650	3000
12	1900	600	2850
13	2150	550	3200
14	2500	790	2800
15	2350	590	2500
16	2400	620	3600
17	2550	740	4900
18	2770	650	3750
19	2250	830	4100
20	2400	790	3800

フロントページの続き

(72)発明者 村 上 睦 明
 神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1
 号 松下技研株式会社内

(72)発明者 富 山 裕 光
 茨城県つくば市御幸が丘5番地 保土谷化
 学工業株式会社筑波研究所内
 (72)発明者 伊 原 郁 子
 茨城県つくば市御幸が丘5番地 保土谷化
 学工業株式会社筑波研究所内